

NANOPARTICLE AND MAGNETIC STORAGE MEDIA

Patent Number: JP2003073705
Publication date: 2003-03-12
Inventor(s): HATTORI KOJI
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2003073705
Application Number: JP20010269255 20010905
Priority Number(s):
IPC Classification: B22F1/02; G11B5/712; G11B5/714; H01F10/16
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide nanoparticles which show high magnetic hardness without being subjected to heat treatment, and magnetic storage media containing the above nanoparticles in the magnetic layer.

SOLUTION: The nanoparticle is characterized in that metal particles having a less noble reduction potential and having ferromagnetism are precipitated on the surface of the metal particles having a noble reduction potential and having magnetic hardness. The coercive force is preferably 15,000 A/m or higher. The volume mean particle diameter is preferably 1-100 nm. The crystal structure after annealing treatment is preferably a face-centered cubic structure. In addition, the magnetic storage media having at least the magnetic layer is characterized by the magnetic layer which contains the above nanoparticles.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-73705
(P2003-73705A)

(43) 公開日 平成15年3月12日 (2003.3.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
B 2 2 F 1/02		B 2 2 F 1/02	G 4 K 0 1 8
G 1 1 B 5/712		G 1 1 B 5/712	5 D 0 0 6
5/714		5/714	5 E 0 4 9
H 0 1 F 10/16		H 0 1 F 10/16	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)			
(21) 出願番号	特願2001-269255(P2001-269255)		
(22) 出願日	平成13年9月5日 (2001.9.5)		
(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地		
(72) 発明者	服部 康志 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内		
(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳 (外3名)		
Fターム(参考)	4K018 BC21 BC32 BD02 5D006 BA04 BA07 BA08 EA01 5E049 AA01 AA04 AA07 AC05 BA06 CB02		

(54) 【発明の名称】 ナノ粒子、磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 熱処理を施さずに高い硬磁性を示すナノ粒子、前記ナノ粒子を磁性層に含有する磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】 硬磁性を有し、還元電位が貴な金属粒子の表面に、還元電位が卑で強磁性を有する金属粒子が析出していることを特徴とするナノ粒子である。保持力は、15000 A/m以上であることが好ましい。また、体積平均粒径は、1~100 nmであることが好ましく、アニール処理後の結晶構造は、面心立方構造であることが好ましい。さらに、少なくとも磁性層を有する磁気記録媒体であって、前記磁性層が、上記ナノ粒子を含有することを特徴とする磁気記録媒体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 還元電位が貴な金属粒子の表面に、還元電位が卑な金属を含む硬磁性を有する合金が析出していることを特徴とするナノ粒子。

【請求項2】 少なくとも磁性層を有する磁気記録媒体であって、前記磁性層が、請求項1に記載のナノ粒子を含有することを特徴とする磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は硬磁性を有するナノ粒子、前記ナノ粒子を磁性層に含有する磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 CuAu型あるいはCu₃Au型強磁性規則合金は、規則化時に発生する歪みのために結晶磁気異方性が大きく、粒子サイズを小さくしても硬磁性を示すことから有望な素材として注目されている。また、粒子サイズを小さくすることは磁気記録密度を高くする上で必要である。例えば、ビデオテープ、コンピューターテープ、ディスク等として広く用いられている磁気記録媒体では、強磁性体の質量が同じ場合、その粒子サイズが小さいほどノイズを下げるができる。

【0003】 CuAu型あるいはCu₃Au型合金は、前駆体を溶液中で反応させて作製され、その構造は面心立方構造となる。当該面心立方構造は通常、軟磁性あるいは常磁性を示すので、磁気記録媒体としては適していない。従って、従来では、硬磁性規則合金を得るため、前記面心立方構造の合金を400℃以上で熱処理（アニール）をする必要があった。

【0004】 しかし、熱処理後に粒径1～100nmのナノ粒子を支持体上等に分散し塗布するのは困難であった。また、支持体上にナノ粒子を塗布した磁気記録媒体に熱処理を施すことは、支持体の耐熱性が問題になりその応用範囲が限られていた。さらに、MRAMに用いようとした場合においても、素子形成後に熱処理をすると素子の特性に影響を及ぼすことがあった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 以上から、本発明は熱処理を施さずに高い硬磁性を示すナノ粒子、前記ナノ粒子を磁性層に含有する磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的は、以下に示す本発明により達成することができる。すなわち、本発明は、

<1> 還元電位が貴な金属粒子の表面に、還元電位が卑な金属を含む硬磁性を有する合金が析出していることを特徴とするナノ粒子である。

<2> 保持力が15000A/m以上であることを特徴とする<1>に記載のナノ粒子である。

<3> 体積平均粒径が1～100nmであることを特徴とする<1>または<2>に記載のナノ粒子である。

<4> アニール処理後の結晶構造が面心立方構造であることを特徴とする<1>～<3>のいずれかに記載のナノ粒子である。

<5> 少なくとも磁性層を有する磁気記録媒体であって、前記磁性層が、<1>～<4>のいずれかに記載のナノ粒子を含有することを特徴とする磁気記録媒体である。

【0007】

【発明の実施の形態】 <ナノ粒子>本発明のナノ粒子は、還元電位が貴な金属粒子の表面に、還元電位が卑な金属を含む硬磁性を有する合金が析出している。すなわち、当該ナノ粒子は、還元電位が貴な金属粒子を核とし、その核の周りを還元電位が卑な金属を含む硬磁性を有する合金が覆う、いわゆるコアシェル構造の粒子となっている。コアシェル構造の粒子とすることで、通常必要な熱処理（アニール処理）を施さずに硬磁性を維持したナノ粒子とすることができる。

【0008】 前記還元電位が貴な金属としては、還元電位が-0.2V (vs. N. H. E) 以上（好ましくは、-0.2～2V (vs. N. H. E)）の金属で、具体的には、Pt、Pd、Rh等の金属を挙げることができる。かかる金属の前駆体としては、H₂PtCl₆・6H₂O、Pt(CH₃COCHCOCH₃)₂、RhCl₃・3H₂O、Pd(OCOCH₃)₂、PdCl₂等が挙げられる。前記前駆体を溶媒に溶解する場合の金属濃度は0.1～1000μmol/mlとすることが好ましく、0.1～100μmol/mlとすることがより好ましい。

【0009】 前記還元電位が卑な金属としては、還元電位が-1.6V以上（好ましくは、-1.6以上-0.2V未満 (vs. N. H. E)）の金属で、具体的には、Fe、Co等の金属を挙げることができる。還元電位が-1.6Vを未満だと、通常の還元剤（例えば、NaBH₃、H₃PO₃等）を用いて還元することができないため好ましくない。かかる金属の前駆体としては、FeSO₄・7H₂O、NiSO₄・7H₂O、CoCl₂・6H₂O、Co(OCOCH₃)₂・4H₂O等が挙げられる。前記前駆体を溶媒に溶解する場合の金属濃度は、0.1～1000μmol/mlとすることが好ましく、0.1～100μmol/mlとすることがより好ましい。

【0010】 また、本発明のナノ粒子が2元系合金からなる場合は、CuAu型あるいはCu₃Au型の強磁性規則合金であることが好ましい。CuAu型強磁性規則合金としては、FeNi、FePd、FePt、CoPt等が挙げられ、なかでもFePd、FePt、CoPtであることが好ましい。Cu₃Au型強磁性規則合金としては、Ni₃Fe、FePd₃、Fe₃Pt、FeP

3
 Pt_3 、 CoPt_3 、 Ni_3Pt 、 CrPt_3 、 Ni_3Mn が挙げられ、なかでも FePd_3 、 FePt_3 、 CoPt_3 、 Fe_3Pd 、 Fe_3Pt 、 Co_3Pt を使用することが好ましい。

【0011】還元電位が貴な金属と還元電位が卑な金属とからなるナノ粒子の具体例として、 Pt-Fe ナノ粒子が挙げられる。 Pt-Fe ナノ粒子は、溶液中で析出させることにより製造されることが知られている (Science Vol. 287, 1989 (2000))。このようにして製造された Pt-Fe ナノ粒子は、不規則面心立方構造を有し軟磁性ないし常磁性を示す。従って、硬磁性とするためには、600℃程度の熱処理を施し相転移を起こして規則正方晶構造としなければならなかった。しかし、本発明のナノ粒子は、不規則面心立方構造を有するにもかかわらず、保持力が15000A/m以上 (好ましくは、63000~27700A/m) の硬磁性を示す。これは、本発明のナノ粒子が、 Pt 等の還元電位が貴な金属粒子を核とし、その表面に Fe 粒子等の還元電位が卑な金属を含む Pt-Fe のような合金が存在しているため、通常の不規則面心立方構造とは異なり、 Pt 等の貴な金属粒子が存在するために至みの大きな不規則面心立方構造を形成しているためと考えられる。

【0012】本発明のナノ粒子が既述のコアシェル構造を有することは、 FE-TEM (電界放射型電子顕微鏡) により容易に確認することができる。また、 XRD (X線回折装置) および TG-DTA (熱分析装置) により確認することができる。以下、 Pt-Fe ナノ粒子を例に説明する。なお、 XRD 測定の際には $\text{CuK}\alpha$ 線を使用し、管電圧50kV、管電流300mAとした。また、 TG-DTA 測定は、窒素雰囲気とし、昇温速度を50℃/minとし、室温から600℃までの範囲で行った。

【0013】図1に本発明の Pt-Fe ナノ粒子のX線回折図を示す。図1よりブロードではあるが、 Pt-Fe の面心立方構造に起因するピークを確認することができる。すなわち、当該 Pt-Fe ナノ粒子は、面心立方構造を有しているといえる。

【0014】次に、前記 Pt-Fe ナノ粒子を熱分析すると、図2に示すような2つのピークを有する DTA 曲線を確認することができる。475℃付近のピークは、後述する本発明のナノ粒子を製造する際に添加されるポリマーの分解に起因するピークであり、500℃付近のピークは、 Pt-Fe ナノ粒子の相変化 (相変態) に起因するピークである。したがって、熱処理後の Pt-Fe は、安定期の規則正方晶となっている。次に、熱分析 (アニール処理) 後の Pt-Fe ナノ粒子についてX線回折を行うと、図3に示すように、 Pt の面心立方構造に起因するピークを確認することができる。これは、 Pt-Fe ナノ粒子中で Pt がコアとして存在しているこ

とを示しているものと考えられる。

【0015】以上のようにして、本発明のナノ粒子が貴な金属をコアとするコアシェル構造であることを確認することができる。また、X線回折および熱分析により既述のような測定結果が得られれば、コアシェル構造であると考えられる。なお、上記結果は、 Pt-Fe ナノ粒子についてのみの結果であるが、その他の既述のような組合せでも同様の結果が得られる。

【0016】本発明のナノ粒子の保持力は、15000A/m以上であることが好ましく、15000~395000A/mであることがより好ましく、記録ヘッドが対応できると言う観点から63000~277000A/mであることがさらに好ましい。ナノ粒子の体積平均粒径は1~100nmであることが好ましく、3~20nmであることがより好ましく、3~10nmであることがさらに好ましい。

【0017】ナノ粒子の粒径評価には透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いることができる。また、ナノ粒子の結晶系を決めるにはTEMによる電子回折でもよいが、X線回折を用いた方が精度が高い点で好ましい。ナノ粒子の内部の組成分析には電子線を細く絞る事が出来る FE-TEM に EDAX を付け評価することが好ましい。また、ナノ粒子の磁気的性質の評価には VSM を用いることが好ましい。

【0018】<ナノ粒子の製造方法>ナノ粒子は、気相法や液相法等で製造することができるが、本発明のナノ粒子は量産性に優れる液相法で製造することが好ましい。具体的には、まず、溶媒中に、還元電位が貴な金属の前駆体と、還元電位が卑な金属の前駆体と、を添加する。その後、吸着剤として、ポリマーを添加することが好ましく、また、界面活性剤を添加することが好ましい対応である。その後、還元電位が貴な還元剤を添加し第一の還元反応を生じさせ還元電位が貴な金属を析出させる。次に、還元電位が卑な還元剤を添加し第二の還元反応を生じさせ還元電位が貴な金属とともに、または単独で還元電位が卑な金属を析出させる。このように第一の還元反応により貴な金属を先に析出させて析出した貴な金属粒子をコアとし、第二の還元反応によりコア表面に卑な金属粒子を析出させることで、コアシェル構造のナノ粒子を製造することができる。また、貴な金属を先に析出させることで、ナノ粒子の粒子径を一定なものとすることができる。

【0019】なお、第一の還元反応により貴な金属を先に析出させ、第二の還元反応により貴な金属とともに、または単独で還元電位が卑な金属を析出させる構成であれば、前駆体やポリマーあるいは界面活性剤の添加順序等は特に限定されるものではない。すなわち、まず、還元電位が貴な還元剤を含有する溶媒に還元電位が貴な金属の前駆体およびポリマーを添加し、上記のような第一の還元反応を生じさせ、還元電位が貴な金属を析出させ

る。次に、還元電位が卑な金属の前駆体および還元電位が卑な還元剤を添加し上記のような第二の還元反応を生じさせて、貴な金属をコアとしたコアシェル構造のナノ粒子を製造することもできる。

【0020】また、上記コアシェル構造のナノ粒子を製造するには、還元電位が貴な金属のモル比を還元電位が卑な金属より多くするか、還元電位が卑な金属を還元する還元剤の量を少なくして、還元電位が卑な金属の還元を少なく抑えることが好ましい。

【0021】前記溶媒は有機溶剤でも水でもよく、また有機溶剤と水の混合液を用いてもかまわない。有機溶剤としては、アルコール、ポリアルコール等を使用することが可能で、アルコールとしては、メタノール、エタノール、ブタノール等が挙げられ、ポリアルコールとしては、エチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

【0022】還元剤を用いて貴な金属と卑な金属とをこの順に析出させるには、還元電位が $-0.2\text{ V (vs. N. H. E)}$ より貴な還元剤を用いた後、 $-0.2\text{ V (vs. N. H. E)}$ より卑な還元電位を持つ還元剤を用いることが好ましい。卑な金属を析出させるには、既述のように還元剤を用いてもよいが、卑な金属の0価の化合物を添加してもよい。前記0価の化合物の例としては、金属カルボニルが挙げられる。

【0023】還元電位は系のpHに依存するが、還元電位が $-0.2\text{ V (vs. N. H. E)}$ より貴な還元剤としては、アルコール類、グリセリン類、 H_2 、 HCHO が好ましく用いられる。 $-0.2\text{ V (vs. N. H. E)}$ より卑な還元剤としては、 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 、 H_2PO_2^- 、 BH_4^- 、 N_2H_5^+ 、 H_2PO_3^- が好ましく用いられる。

【0024】貴な金属を還元析出させる際に吸着剤を存在させることはナノ粒子を安定に形成するために必要である。吸着剤としてはポリマーを使用することが好ましい。該ポリマーとしては、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリN-ビニル-2ピロリドン(PVP)、ゼラチン、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸アミド等を使用することが可能で、なかでも、PVPがより好ましい。このようなポリマーは、ナノ粒子の保護コロイドとしての役割を果たし、ナノ粒子粒子同士の凝集等を有効に防止する。

【0025】前記ポリマーの重量平均分子量としては2万~6万が好ましく、3万~5万がより好ましい。ポリマーの添加量は、製造されるナノ粒子の質量の0.1~10倍量であることが好ましく、0.1~5倍量であることがより好ましい。

【0026】界面活性剤としては、一般式： R-X で表される長鎖有機化合物であることが好ましい。なお、前記Rは直鎖または分岐ハイドロカーボンまたはフルオロカーボン鎖であり、通常8~22の炭素原子を含む。前記Xはナノ粒子表面に特定の化学結合を提供する基であ

り、スルフィネート($-\text{SOOH}$)、スルホネート($-\text{SO}_2\text{OH}$)、ホスフィネート($-\text{POOH}$)、ホスホネート- $\text{OPO}(\text{OH})_2$ 、カルボキシレート、およびチオール(いずれかであることが好ましい)。従って、上記界面活性剤は、スルホン酸($\text{R-SO}_2\text{OH}$)、スルフィン酸(R-SOOH)、ホスフィン酸(R_2POOH)、ホスホン酸($\text{R-OPO}(\text{OH})_2$)、カルボン酸(R-COOH)、チオール(R-SH)のいずれかであることが好ましい。

【0027】上記有機安定剤の材料であるカルボン酸としては、特にオレイン酸が好ましい。オレイン酸はコロイドの安定化において周知の界面活性剤であり、Feナノ粒子を保護するために従来から用いられている。オレイン酸は脂肪族ではなく二重結合が1つあり、18個の炭素からなる炭素鎖を有しその長さは~200Å(20nm)である。このオレイン酸の比較的長い炭素鎖は粒子間の強い磁気相互作用を打ち消す重要な立体障害を与える。エルカ酸やリノール酸等類似の長鎖カルボン酸もオレイン酸と同様に用いられてきた(例えば、8~22個の炭素原子を有する長鎖有機酸を単独でまたは組み合わせで用いることができる)。オレイン酸は(オリーブ油等)容易に入手できる安価な天然資源である観点からも好ましい。

【0028】前記ホスホンと有機安定剤の組合せ(トリオルガノホスホン/酸等)は粒子の成長および安定化に対する優れた制御性を発揮する。ジデシルエーテルおよびジドデシルエーテルも用いることができるが、フェニルエーテルまたはn-オクチルエーテルはその低コストおよび高沸点のため溶媒として好適に用いられる。

【0029】前記第一の還元反応を行う際の反応温度は、所望のナノ粒子および使用する溶媒の沸点により異なるが、80~360℃の範囲とすることが好ましく、80~240℃の範囲とすることがより好ましい。80℃より低いとナノ粒子が成長しないことがあり、360℃より高いとナノ粒子の成長を制御することが困難となり、副産物の生成量が増加することがある。第二の還元反応を行う際の反応温度は、特に制限はないが、鉄カルボニル等の0価の卑金属前駆体を使用する場合の反応温度は上記範囲とすることが好ましい。

【0030】粒子の分散安定性を向上させるため、ナノ粒子製造後の溶液から塩類を除く脱塩処理を施すことが好ましい。脱塩処理としては、アルコールを過剰に加えて軽凝集を起こし、自然沈降あるいは遠心沈降させ塩類を上澄みと共に除去する方法や限外濾過を用いて塩類を除去する方法を適用することができる。

【0031】<磁気記録媒体>本発明のナノ粒子は、ビデオテープ、コンピューターテープ等の磁気テープ；フロッピー(R)ディスク、ハードディスク等の磁気ディスク；等の少なくとも磁性層を有する磁気記録媒体に好ましく用いることができる。すなわち、前記磁性層に本

発明のナノ粒子を含有させて磁気記録媒体を作製することができる。また、MRAM（不揮発性磁気メモリ）等に適用することもできる。

【0032】磁性層に本発明のナノ粒子を含有する磁気記録媒体は、支持体と本発明のナノ粒子を結合剤中に分散した磁性層とからなり、必要に応じて磁性層と支持体との間に非磁性層を設けた構成とすることが好ましい。磁気ディスクとする場合、支持体の反対側（磁性層が形成されていない側）の面にも同様に前記磁性層、必要に

10 応じ磁性層と支持体との間に非磁性層を設けた構成とすることが好ましい。磁気テープとする場合、前記磁性層が形成された面と反対側の支持体表面に、バック層を設けた構成とすることが好ましい。

【0033】前記支持体は非磁性であることが好ましい。非磁性支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド（脂肪族ポリアミドやアラミド等の芳香族ポリアミドを含む）、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリベンゾオキサゾール等の公知のフィルムが使用できる。なかでも、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド等の高強度支持体を用いることが好ましい。また必要に応じ、磁性面とベース面の表面粗さを変えるため特開平3-224127号公報に開示されたような積層タイプの支持体を用いることもできる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理等をおこなってもよい。

【0034】前記結合剤としてはポリウレタン樹脂；ポリエステル系樹脂；ポリアミド系樹脂；塩化ビニル系樹脂；スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート等を共重合したアクリル系樹脂；ニトロセルロース等のセルロース系樹脂；エポキシ樹脂；フェノキシ樹脂；ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアルキラル樹脂；等から単独あるいは複数の樹脂を混合して用いることができる。これらの中で好ましいのはポリウレタン樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂である。

【0035】結合剤にはナノ粒子、非磁性粉体等の分散性を向上させるため、これらの粉体表面に吸着する官能基（極性基）を持つことが好ましい。好ましい官能基としては $-SO_3M$ 、 $-SO_3M$ 、 $-PO(OM)_2$ 、 $-OPO(OM)_2$ 、 $-COOM$ 、 $>NSO_3M$ 、 $>NRSO_3M$ 、 $-NR^1R^2$ 、 $-N+R^1R^2R^3X^-$ 、等がある。ここでMは水素またはNa、K等のアルカリ金属、Rはアルキレン基、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ、アルキル基、ヒドロキシアルキル基および水素のいずれか、XはCl、Br等のハロゲン原子である。結合剤中の官能基の量は $10\mu eq/g \sim 200\mu eq/g$ が好ましく、 $30\mu eq/g \sim 120\mu eq/g$ がより好ましい。10

$\mu eq/g \sim 200\mu eq/g$ の範囲とすることで、高い分散性を維持することができる。結合剤には吸着官能基のほかにイソシアネート硬化剤と反応して架橋構造を形成し塗膜強度を向上させるために $-OH$ 基等の活性水素を持つ官能基を付与することが好ましい。好ましい量は $0.1meq/g \sim 2meq/g$ である。結合剤の分子量は質量平均分子量で1万 \sim 20万が好ましく、さらに好ましくは2万 \sim 10万である。質量平均分子量で1万 \sim 20万とすることで、高い塗膜強度と分散性を維持することができる。

【0036】好ましい結合剤であるポリウレタン樹脂は、例えば「ポリウレタン樹脂ハンドブック」（岩田敬治編、1986年、日刊工業新聞社）に詳しく記載されているが、通常、長鎖ジオール、短鎖ジオール（鎖延長剤と呼ばれることもある）とジイソシアネート化合物との付加重合によって得られる。長鎖ジオールとしては分子量500 \sim 5000のポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエーテルエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリオレフィンジオール等が用いられる。この長鎖ポリオールの種類によりポリエステルウレタン、ポリエーテルウレタン、ポリエーテルエステルウレタン、ポリカーボネートウレタン等と呼ばれる。

【0037】ポリウレタン樹脂のガラス転移温度は0 \sim 200℃が好ましく、40 \sim 160℃がより好ましい。0℃より低いと耐久性が低下することがあり、200℃より高すぎるとカレンダー成形性が低下し電磁変換特性が低下することがある。

【0038】ポリウレタン樹脂に前述した吸着する官能基（極性基）を導入する方法としては官能基を長鎖ジオールのモノマーの一部に用いる方法；短鎖ジオールの一部に用いる方法；ポリウレタンを重合した後、高分子反応で極性基を導入する方法；等を適用することができる。

【0039】好ましい結合剤である塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニルモノマーに種々のモノマーと共重合したものが用いられる。共重合モノマーとしては酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステル類、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等のアクリレート、メタクリレート類、アリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、アリルプロピルエーテル、アリルブチルエーテル等のアルキルアリルエーテル類、その他、スチレン、 α メチルスチレン、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、エチレン、ブタジエン、アクリルアミド、更に官能基をもつ共重合モノマーとしてビニルアルコール、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3

ーヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、2-ヒドロキシプロピルアリルエーテル、3-ヒドロキシプロピルアリルエーテル、p-ビニルフェノール、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、グリシジル (メタ) アクリレート、アリルグリシジルエーテル、ホスホエチル (メタ) アクリレート、スルホエチル (メタ) アクリレート、p-スチレンスルホン酸、およびこれらのNa塩、K塩などが用いられる。なお、「(メタ) アクリレート」は、アクリレートおよびメタクリレートの少なくともいずれか一方を含有するものを意味する。

【0040】塩化ビニル系樹脂中の塩化ビニルモノマーの含有量は60~95質量%が好ましい。60質量%より少ないと力学強度が低下することがあり、95質量%より多すぎると溶剤溶解性が低下し、溶液粘度が高く分散性が低下することがある。吸着官能基 (極性基)、ポリイソシアネート系硬化剤との硬化性を高めるための官能基の好ましい量は前述したとおりである。これらの官能基の導入方法は上記の官能基含有モノマーを共重合してもよいし、塩化ビニル系樹脂を共重合した後、高分子反応で官能基を導入してもよい。好ましい重合度は200~600、さらに好ましくは240~450である。重合度が200~600範囲より小さいと力学強度が低下することがあり、高すぎると溶液粘度が高く分散性が低下することがある。

【0041】結合剤を架橋、硬化させ塗膜の力学強度や耐熱性を高めるために硬化剤を用いることができる。好ましい硬化剤としては、ポリイソシアネート化合物がある。ポリイソシアネート化合物は3官能以上のポリイソシアネートが好ましい。具体的にはTMP (トリメチロールプロパン) にTDI (トリレンジイソシアネート) を3モル付加した化合物、TMPにHDI (ヘキサメチレンジイソシアネート) を3モル付加した化合物、TMPにIPDI (イソホロンジイソシアネート) を3モル付加した化合物、TMPにXDI (キシリレンジイソシアネート) を3モル付加した化合物、等アダクト型ポリイソシアネート化合物、TDIの縮合イソシアヌレート型3量体、TDIの縮合イソシアヌレート5量体、TDIの縮合イソシアヌレート7量体、およびこれらの混合物。HDIのイソシアヌレート型縮合物、IPDIのイソシアヌレート型縮合物、さらにクルードMDI等がある。これらの中で好ましいのはTMPにTDIを3モル付加した化合物、TDIのイソシアヌレート型3量体等である。

【0042】イソシアネート系硬化剤以外に電子線あるいは紫外線等の放射線硬化型の硬化剤を用いても良い。この場合放射線硬化官能基としてアクリロイル基またはメタクリロイル基を分子内に2個以上、好ましくは3個以上有する硬化剤を用いることができる。例えばTMP

(トリメチロールプロパン) のトリアクリレート、ペンタエリスリトールのテトラアクリレート、ウレタンアクリレートオリゴマー等がある。この場合、硬化剤のほか結合剤にも (メタ) アクリロイル基を導入するのが好ましい。紫外線硬化の場合はこのほかに光増感剤が併用される。硬化剤は結合剤100質量部に対して0~80質量部添加するのが好ましい。多すぎると分散性が低下する。

【0043】当該磁気記録媒体においては、支持体と磁性層の間に無機粉末と結合剤からなる非磁性層を設けることが好ましい。非磁性層に使用する無機粉末として、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物等を例示することができる。なかでも、入手の容易性、コスト、粒度分布のコントロールの容易性等から、酸化チタンまたは α -酸化鉄を使用するのが特に好ましい。 α -酸化鉄は、針状または紡錘形状のものが好ましく、長軸長の平均サイズが0.05~0.3 μ mの範囲、長軸長と短軸長との比 (長軸長/短軸長) が3~10の範囲にあって、pHが8~11の範囲にあるものが好ましい。他方、酸化チタンは球状のものであって、その比表面積が50~80 m^2/g の範囲にあり、pHが8~11の範囲にあるものが好ましい。また、その粒子径は0.01~0.1 μ mのものが好ましい。非磁性層の結合剤としては、前述の磁性層の結合剤として記載したものを使用することができる。非磁性層における結合剤の量は非磁性粒子に対して、5~25質量%の範囲内が好ましい。非磁性層には、磁気記録媒体の表面電気抵抗Rsを低下させる目的、磁性面に垂直な方向での磁気記録媒体の光透過率を小さくする目的、非磁性層のマイクロビッカース硬度を所望の範囲 (好ましくは30~50 kg/mm^2 の範囲) とする目的等、種々の目的のために、カーボンブラックを含有させておくことが好ましい。カーボンブラックの含有量は非磁性粒子の1~50質量%の範囲で含有させることが好ましい。

【0044】また、非磁性層には潤滑剤としての脂肪酸を含有させておくことが好ましい。この脂肪酸は、磁性層の表面へ少しづつマイグレートして、常に一定の動摩擦係数を与える機能を有する。好適な脂肪酸は、炭素数12~24の飽和または不飽和の一塩基性脂肪酸であり、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、エライジン酸等を挙げることができる。特にラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸が好ましい。下層塗布層への脂肪酸の添加量は、非磁性粒子に対して0.3~3質量%の範囲から選ばれる。

【0045】本発明の磁性層あるいは非磁性層に使用されるその他の添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果、等を持つものが使用される。二硫

化モリブデン、二硫化タングステン、グラフアイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコンオイル、極性基を持つシリコン、脂肪酸変性シリコン、フッ素含有シリコン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキルリン酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10～24の不飽和結合を含んでも、また分岐していても良い塩基性脂肪酸、および、これらの金属塩(Li、Na、K、Cu等)または、炭素数12～22の不飽和結合を含んでも、また分岐していても良い一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール、炭素数12～22の不飽和結合を含んでも、また分岐していてもよいアルコキシアルコール、炭素数10～24の不飽和結合を含んでも、また分岐していてもよい塩基性脂肪酸と炭素数2～12の不飽和結合を含んでも、また分岐していてもよい一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つとからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数2～22の脂肪酸アミド、炭素数8～22の脂肪酸族アミン、等が使用できる。これらの具体例としてはラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、ステアリン酸ブチル、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソオクチル、ミリスチン酸オクチル、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルビタンモノステアレート、アンヒドロソルビタンジステアレート、アンヒドロソルビタントリステアレート、オレイルアルコール、ラウリルアルコールが挙げられる。

【0046】また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類、等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、リン酸、硫酸エステル基、リン酸エステル基、等の酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸またはリン酸エステル類、アルキルペグダイン型、等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」(産業図書株式会社発行)に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30質量%以下が好ましく、さらに好ましくは10質量%以下である。

【0047】潤滑剤、界面活性剤は、非磁性層、磁性層

でその種類、量を必要に応じ使い分けることができる。例えば、非磁性層、磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を非磁性層で多くして潤滑効果を向上させる等が考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性層あるいは下層用の塗布液の製造時のいずれの工程で添加してもよい。

【0048】これら潤滑剤としては、具体的には日本油脂製：NAA-102、ヒマシ油硬化脂肪酸、NAA-42、カチオンSA、ナイミンL-201、ノニオンE-208、アノンBF、アノンLG、ブチルステアレート、ブチルラウレート、エルカ酸、関東化学製：オレイン酸、竹本油脂製：FAL-205、FAL-123、新日本理化製：エヌジェルPOL、信越化学製：TA-3、ライオンアーマー社製：アーマイドP、ライオン社製、デュオミンTDO、日清製油製：BA-41G、三洋化成製：プロファン2012E、ニューポールPE61、イオネットMS-400等が挙げられる。

【0049】本発明のナノ粒子を磁性層に含有する磁気記録媒体は、例えば、走行下にある支持体の表面に磁性層塗布液を公知の手段により塗布して乾燥等を行って磁性層を形成し、非磁性層等の層についても公知の手段により形成することで、製造することができる。磁性層の乾燥後の層厚は3nm～3μmとすることが好ましく、5nm～0.2μmとすることがより好ましい。3nm未満では、磁性ナノ粒子が存在しない部分ができることがあり、高記録密度とした場合、記録されるのは磁性層表面であり、厚さ3μmを超える磁性層は実質上意味がない。なお、磁性層を形成する前に、公知の手段により下層塗布層等の公知の層を形成してもよい。また、複数の磁性層塗布液を逐次あるいは同時に重層塗布してもよく、下層層形成のための下塗り層塗布液と磁性層塗布液とを逐次あるいは同時に重層塗布してもよい。上記磁性塗布液もしくは下層塗布液を塗布するための塗布機としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押し出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレイコート、スピンコート等が利用できる。これらについては例えば、株式会社総合技術センター発行の「最新コーティング技術」(昭和58年5月31日)を参考にできる。なお、磁性層塗布液としては、本発明のナノ粒子を含有していれば、特に限定されるものではない。

【0050】二層以上の磁性層を有する構成の磁気記録媒体に適用する場合、塗布する装置、方法の例としては、下記(1)～(3)の装置および方法を挙げるこ

ができる。

【0051】(1) 磁性層塗布液を塗布する際一般的に適用されるグラビア、ロール、ブレード、エクストルージョン等の塗布装置により、まず下層を塗布し、下層が未乾燥の状態のうちに特公平1-46186号公報、特開昭60-238179号公報、特開平2-265672号公報等に開示されているような支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により、上層を塗布する。

(2) 特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報、特開平2-265672号公報に開示されているような塗布液通液スリットを2個有する一つの塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する。

(3) 特開平2-174965号公報に開示されているようなバックアップロール付きのエクストルージョン塗布装置により、上下層をほぼ同時に塗布する。

【0052】支持体の磁性層塗布液が塗布されていない面にバックコート層(バックング層)が設けられていてもよい。バックコート層は、支持体の磁性層塗布液が塗布されていない面に、研磨材、帯電防止剤等の粒状成分と結合剤とを有機溶剤に分散したバックコート層形成塗料を塗布して設けられた層である。粒状成分として各種の無機顔料やカーボンブラックを使用することができ、また結合剤としてはニトロセルロース、フェノキシ樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン等の樹脂を単独またはこれらを混合して使用することができる。なお、支持体の磁性層塗布液およびバックコート層形成塗料の塗布面に接着剤層が設けられていてもよい。

【0053】磁性層塗布液の塗布層は、磁性層塗布液の塗布層に含まれる強磁性粉末を磁場配向処理を施した後に乾燥される。このようにして乾燥された後、塗布層に表面平滑化処理を施す。表面平滑化処理には、たとえばスーパーカレンダーロール等が利用される。表面平滑化処理を行うことにより、乾燥時の溶剤の除去によって生じた空孔が消滅し磁性層中の強磁性粉末の充填率が向上するので、電磁変換特性の高い磁気記録媒体を得ることができる。カレンダー処理ロールとしてはエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド等の耐熱性プラスチックロールを使用する。また金属ロールで処理することもできる。

【0054】磁気記録媒体は、表面の中心線平均粗さが、カットオフ値0.25mmにおいて0.1~5nm、好ましくは1~4nmの範囲という極めて優れた平滑性を有する表面であることが高密度記録用の磁気記録媒体として好ましい。その方法として、例えば上述したように特定の強磁性粉末と結合剤を選んで形成した磁性層を上記カレンダー処理を施すことにより行われる。カレンダー処理条件としては、カレンダーロールの温度を60~100℃の範囲、好ましくは70~100℃の範囲、特に好ましくは80~100℃の範囲であり、圧力は100~500kg/cmの範囲であり、好ましくは

200~450kg/cmの範囲であり、特に好ましくは300~400kg/cmの範囲の条件で作動させることによって行われることが好ましい。得られた磁気記録媒体は、裁断機等を使用して所望の大きさに裁断して使用することができる。

【0055】

【実施例】以下の実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0056】(実施例1)

(1) ナノ粒子の製造：蒸留水に、還元電位が貴な金属の還元剤としてエタノールを添加して混合溶液(蒸留水：エタノール=1：1(体積比))を調製し、該混合溶液に還元電位が貴な金属の前駆体である $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を溶解し、Pt濃度が $1.2\mu\text{mol/ml}$ のPt含有溶液を100ml調製した。調製したPt含有溶液にポリマーである重量平均分子量40000のPVPを0.3g溶解した後、100℃で還流を行った(第一の還元反応)。

【0057】還流後、さらに還元電位が卑な金属の前駆体である $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の $12\mu\text{mol/ml}$ 水溶液1mlと蒸留水14mlとを加え、還元電位が卑な金属の還元剤として1gの NaBH_4 を15mlの蒸留水に溶解したものを添加した(第二の還元反応)。その後、真空脱気することで液を濃縮し、溶液中に分散したPt-Feナノ粒子を製造した。なお、上記操作は、全てAr雰囲気下で行った。

【0058】(2) ナノ粒子であることの確認

製造したナノ粒子分散液をTEM(加速電圧300KVの日立製作所製透過電子顕微鏡)観察用のメッシュに乗せ乾燥することでTEM観察用のサンプルを作製し、TEMによる観察を行った。この結果、体積平均粒径4nmのナノ粒子であることが確認された。なお、測定条件としては、加速電圧を300kVとし、30万倍の倍率で撮影後、引きのばして150万倍とした。粒径は画像処理装置に読み込み評価した。

【0059】(3) 組成分析：ICP(高周波誘導結合プラズマ)測定装置(SEIKO社製、SPS1200A)を用い、全体のPtとFeとのモル比(Pt/Fe)を求めた。なお、上記モル比は、Pt、Fe標準液を用いて検量線を作成し、試料液と比較することで、PtとFeとのモル比を求めた。

【0060】また、加速電圧200KVの日本電子製の電界放射電子顕微鏡(FETEM)を用い粒子内の組成分析を行い、Pt核の有無を調査し、コアシェル構造であるかどうかを調査した。なお、測定条件は、加速電圧を200kVとし、ビーム径を1nmとした。

【0061】(4) X線回折：水晶の無反射試料板上に調製したナノ粒子分散液を乗せ乾燥する事でX線回折用サンプルを作製した。理学電機製X線回折装置で管電圧50kV、管電流300mAの条件でCuK α 線を発生

させゴニオメータを用いた粉末法でX線回折を行って結晶系の調査を行った。

【0062】(5)磁気特性：磁気特性（保持力）は東英工業製の高感度磁化ベクトル測定機と自社製DATA処理装置を使用し、印加磁場790kA/m（10kOe）で測定した。

【0063】上記（2）～（5）の測定結果を下記表1に示す。

【0064】（実施例2、3および比較例1、2）還元

表1

	FeSO ₄ ·7H ₂ O水溶液の 添加量(ml)	蒸留水の添加量 (ml)	Pt/Fe (-)	Pt核の 有無	結晶系	保持力 (A/m)
実施例1	1	14	10.1	有	面心立方晶	86800
実施例2	4	12	3.4	有	面心立方晶	82850
実施例3	5	10	1.98	有	面心立方晶	79000
比較例1	10	5	0.92	無	面心立方晶	2528
比較例2	15	0	0.89	無	面心立方晶	3160

【0066】表1より、実施例1～3のナノ粒子は、いずれもPtがFeより多い状態でPt核（Ptコア）が存在し、いわゆるコアシェル構造となっており、比較例1、2に比べ高い保持力を有し、硬磁性であることがわかった。

【0067】

【発明の効果】本発明によれば、熱処理を施さずに高い硬磁性を示すナノ粒子、前記ナノ粒子を磁性層に含有す

電位が卑な金属の前駆体であるFeSO₄·7H₂Oの12μmol/ml水溶液および蒸留水の添加量を下記表1のようにした以外は、実施例1と同様にしてナノ粒子を製造し、実施例1と同様の測定（上記（2）～（5））を行った。結果を下記表1に示す。なお、TEM観察の結果、いずれのナノ粒子も体積平均粒径が4nmであった。

【0065】

【表1】

る磁気記録媒体を提供することができる。

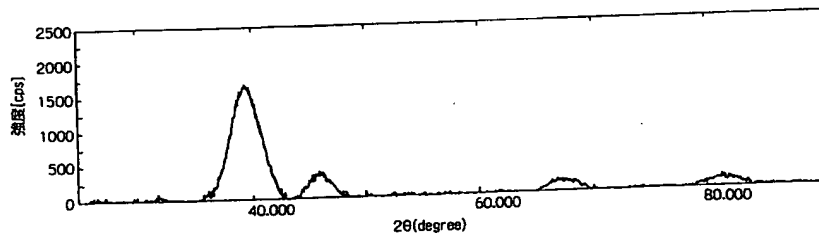
【図面の簡単な説明】

【図1】 Pt-Feナノ粒子のX線回折図である。

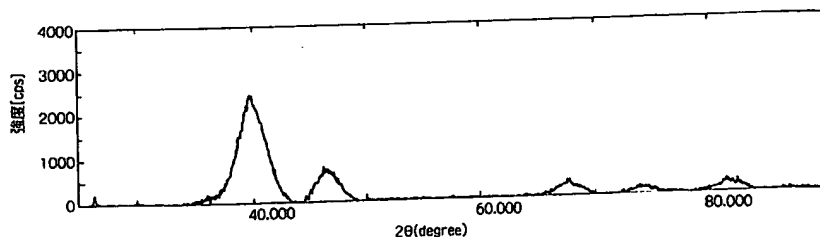
【図2】 Pt-Feナノ粒子の熱分析結果を示す図である。

【図3】 熱処理後のPt-Feナノ粒子のX線回折図である。

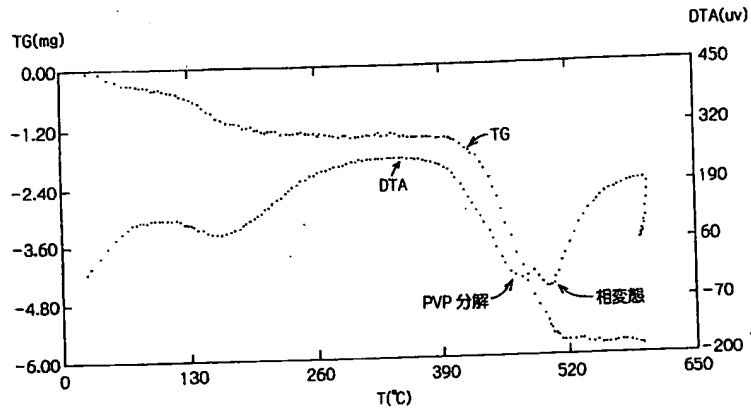
【図1】



【図3】



【図 2】



BEST AVAILABLE COPY